

# 甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成工艺优化及反应机理研究

周志元

黄山普米特新材料有限公司 安徽 黄山 245061

**【摘要】**：甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）是一种兼具环氧基团与丙烯酸酯双键的功能性单体，广泛应用于高分子改性、涂料、胶粘剂等领域，其合成产率与纯度直接影响下游产品性能。本文以甲基丙烯酸（MAA）与环氧氯丙烷（ECH）为原料，采用相转移催化法合成 GMA，系统探究其合成反应机理，通过单因素实验与正交实验优化合成工艺参数，结合红外光谱（FT-IR）、气相色谱（GC）等表征手段验证反应机理与优化效果。GMA 合成反应主要由开环酯化及闭环反应这两个步骤组成，相转移催化剂可有效促进两相反应的传质进程，并且抑制像环氧基水解这样的副反应，实现最优的合成工艺条件为：甲基丙烯酸与环氧氯丙烷的摩尔比为 1:1.2，催化剂用量占甲基丙烯酸质量的 4%，反应所采用的温度是 80℃，反应总共用时 4h，处在这样的条件里面，GMA 能实现 89.2%的产率，纯度为 98.5%，本研究理解 GMA 合成反应的核心历程以及工艺影响规则，为其工业化高效合成提供了行之有效的理论凭据与技术支持。

**【关键词】**：甲基丙烯酸缩水甘油酯；相转移催化模式；工艺优化

DOI:10.12417/2705-0998.26.02.074

## 引言

甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）为一种关键的功能性丙烯酸酯单体，其分子结构中同时含有活性较高的环氧基团和丙烯酸酯双键，拥有环氧类化合物的反应能力以及丙烯酸酯类化合物的聚合特性，在材料领域实现了广泛应用。在材料改性工作里，GMA 可以提升树脂的附着力以及机械强度；在涂料、胶粘剂范畴，它可增强产品的防腐蚀与粘接性能。随着下游产业的繁荣，市场对 GMA 的需求量以及对产品质量的要求不断攀升，相转移催化法因为反应温和不剧烈、操作轻松简便、成本不高等优势，已成为 GMA 合成的主流途径，然而该方法存在原料利用率偏低、副反应较多、产物纯度较低等问题。当下相关研究对 GMA 合成反应机理的说明不够系统连贯，这阻碍了工艺实现进一步的优化，本文把目光聚焦在 GMA 的合成反应机理和工艺优化，采用相转移催化策略，配合多种表征手段来验证反应机理及优化成效，为 GMA 以高效、低成本方式合成提供理论和实践指引。

## 1 对甲基丙烯酸缩水甘油酯合成反应机理的探究

### 1.1 实验基础

#### （1）开展实验的试剂与仪器

本实验所用到的试剂均为分析纯级别，具体规格如下所示：甲基丙烯酸 MAA，纯度 $\geq 99\%$ 、环氧氯丙烷（ECH，纯度 $\geq 99\%$ ）、四丁基溴化铵（TBAB，纯度 $\geq 99\%$ ，相转移催化剂）、氢氧化钠，纯度 $\geq 96\%$ ，用于闭环反应）、对苯二酚（纯度 $\geq 99\%$ ，阻聚剂）、无水乙醇（纯度 $\geq 99.7\%$ ，用来洗涤提纯），皆为市面上售卖的常规试剂产品。

主要用到的仪器有：DF 101S 型恒温磁力加热搅拌器（搅拌速率 300 转/分钟）、GC 9790 型气相色谱仪（SE 54 毛细管柱，氢火焰离子化检测器，用来检测纯度及反应进程）、Nicolet

iS50 型傅里叶变换红外光谱仪（4000 到  $400\text{cm}^{-1}$ ，采用 KBr 的压片法，开展官能团表征）、Bruker AVANCE 400 型核磁共振波谱仪（溶剂选用  $\text{CDCl}_3$ ，内标采用 TMS，证实产物的结构），实验起始前的预处理安排：把 NaOH 配成质量分数 30% 的水溶液，把对苯二酚利用无水乙醇配制成 10% 溶液，将 MAA 与 ECH 放在干燥容器里防止水分吸收。

#### （2）合成反应体系以及主、副反应相关方程式

本实验以相转移催化法合成 GMA，反应体系是油相与水相两相：油相是 MAA 跟 ECH 混合得到的溶液，水相为 NaOH 水溶液与 TBAB 混合形成的液体，TBAB 可推动水相里的  $\text{OH}^-$  转移到油相，从而提高传质的效率，GMA 的合成分为开环酯化、闭环两个阶段，全程添加对苯二酚用以抑制聚合副反应。主导反应方程式：第一步实行开环酯化操作，与羧基酯化，TBAB 催化 MAA 与 ECH 的环氧基打开其环结构

得到中间产物甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙酯；第二步开展闭环环节，中间产物跟 NaOH 开展脱氯成环反应，生成 GMA 跟 NaCl。主要显现的副反应：一是 ECH 水解生成 3-氯-1,2-丙二醇，此反应会消耗 ECH，进而降低纯度；二是不饱和双键发生聚合，进而生成聚合物杂质，对产物质量形成影响，对苯二酚能对聚合副反应起到有效抑制。

### 1.2 核心反应机理与副反应分析

#### （1）活性位点与分步反应走向

GMA 合成的核心要点是环氧基与羧基的相互作用，分两个步骤开展，并且依靠 TBAB 催化，两步反应各自都有明确的活性位点，开环酯化反应里的活性位点是 MAA 里的羧基，此位置的羟基容易受到亲核试剂的攻击，具体反应历程为 TBAB 把水相中的  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$  转运到油相，跟 MAA 一起反应，产生亲核性更强的羧酸盐负离子；此负离子对 ECH 的环氧基

团发起攻击,让环氧基开环,形成氧负离子中间体,得到质子后生成中间产物。闭环反应的活性位点是中间产物的羟基和氯离子,具体反应历程为水相里的  $\text{OH}^-$  使中间产物羟基丧失质子,形成氧负离子,对与氯相连的碳原子发起攻击,凭借脱氯闭环生成 GMA,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  相互结合产生  $\text{NaCl}$ , 两步反应彼此之间紧密相关,直接影响闭环反应效率的是开环酯化转化率,进而左右产物的产率与纯度。

### (2) 催化剂作用机理

TBAB 作为季铵盐类相转移催化剂,具有双亲结构(亲油性  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  与亲水性  $\text{Br}^-$ ),可解决油-水两相不互溶、传质效率低的问题。作用机理:反应初期,水相  $\text{NaOH}$  解离出  $\text{Na}^+$  与  $\text{OH}^-$ ,TBAB 的  $\text{Br}^-$  与  $\text{OH}^-$  交换形成  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ , $\text{Bu}_4\text{N}^+$  携带  $\text{OH}^-$  穿过相界面进入油相;油相中, $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{OH}^-$  与 MAA 反应生成羧酸盐负离子,TBAB 再生并返回水相循环利用;羧酸盐负离子浓度提升可加快环氧基开环速率,同时 TBAB 降低两相界面张力,增加接触面积,减少副反应。若不加 TBAB,油-水分层明显, $\text{OH}^-$  无法进入油相,反应难以进行,仅发生 ECH 水解,GMA 产率极低。

### (3) 主要副反应历程及影响

当合成 GMA 之际,ECH 水解跟不饱和双键聚合是对 GMA 纯度影响最大的副反应,它们会消耗掉原料、产生出杂质。ECH 水解过程:ECH 的环氧基活性十分高,会跟体系中的水分起反应达到开环,生成不易分离的 3-氯-1,2-丙二醇,反应体系中水分越多、温度越高、反应所耗时间越长,ECH 水解反应愈加剧烈。聚合反应过程:MAA、中间产物以及 GMA 带有的不饱和双键,处在加热条件下会均裂形成自由基,引发链式聚合反应生成了聚合物杂质,这会导致体系粘度上升、传质传热受到阻碍,反应体系中温度过高、反应时间长、阻聚剂不够均会使聚合反应加剧,同时反应体系里的金属离子杂质也会引发聚合反应。

## 1.3 反应机理验证

### (1) 红外、气相色谱、核磁共振表征验证

采用 FT IR、GC、 $^1\text{H NMR}$  三种表征途径来验证反应机理,采用 FTIR 进行表征:在中间产物内,MAA 的羧基特征峰 ( $3400\text{cm}^{-1}$ 、 $2500\text{cm}^{-1}$ 、 $1710\text{cm}^{-1}$ ) 消失不见,出现了酯基峰,这说明开环酯化反应已发生;中间产物里的羟基、C-Cl 峰 ( $750\text{cm}^{-1}$ ) 在 GMA 中不见了,冒出了环氧基峰,说明闭环反应已达成,生成出了 GMA。GC 表征:随着反应时间逐步延长,原料峰面积呈现减小趋势,中间产物的峰面积先上升后下降,GMA 峰面积逐步增大,4h 时原料峰大体上消失了,GMA 峰的峰形对称,未出现杂峰,这表明反应是依照机理来进行的,副反应得到了有效管控,氢核磁共振谱 ( $^1\text{H NMR}$ ) 表征:GMA 的谱图跟标准谱图一致, $\delta$  为 6.10、5.55ppm 处对应双键氢,

$\delta = 4.50\text{ppm}$  的峰对应酯基上  $\text{CH}_2$  的氢, $\delta = 3.80\text{--}3.30\text{ppm}$  为环氧基氢的对应峰, $\delta = 1.90\text{ppm}$  处的峰对应甲基氢,未检测出原料及中间产物的峰迹,证实了产物结构跟反应机理的合理性。

## 2 甲基丙烯酸缩水甘油酯合成工艺做优化的实验

### 2.1 基准工艺确定

#### (1) 基准参数设定、实验操作及产物评价

结合文献与实验条件确定基准工艺:TBAB 用量为 MAA 质量的 3%,对苯二酚 0.5%,反应温度  $75^\circ\text{C}$ ,时间 3h,30%NaOH 水溶液与 MAA 摩尔比 1.2:1。将 MAA、ECH、对苯二酚加入三颈烧瓶,升温至  $75^\circ\text{C}$ ,加 TBAB 搅拌溶解,以 1 滴/秒滴加 NaOH 水溶液,反应 3h 得粗产物;经蒸馏水洗涤 3 次、无水硫酸镁干燥 1h、过滤后得到精制产物。采用 GC 测纯度、称量法算产率,平行实验 3 次,平均产率 72.3%、纯度 92.1%。主要杂质为 3-氯-1,2-丙二醇及少量聚合物,仍有少量原料未反应完全,后续以产率和纯度为指标优化工艺参数。

### 2.2 工艺优化实验

#### (1) 关键单因素(物料比、催化剂、温度、时间)优化

以基准工艺为基础,采用单因素变量法优化,仅改变单一因素,其余参数恒定,每组平行实验 3 次,取平均值分析。物料比选取 MAA 与 ECH 摩尔比 1:1.1、1:1.5、1:1.8、1:2.1,产率与纯度先升后稳,1:1.8 时产率 85.3%、纯度 97.2%,继续增加 ECH 效益不明显且成本上升,适宜范围 1:1.1 - 1:1.5。催化剂用量 1% - 5%,产率与纯度先升后降,4% 时产率 86.7%、纯度 97.5%,过量易引发副反应,适宜 3% - 4%。反应温度  $65 - 85^\circ\text{C}$ ,性能先升后降, $80^\circ\text{C}$  时产率 87.9%、纯度 97.8%,高温加剧副反应,适宜  $75 - 80^\circ\text{C}$ 。反应时间 2 - 6h,产率与纯度先升后稳,4h 时产率 88.5%、纯度 98.1%,时间过长副反应增多,适宜 3 - 4h。

#### (2) 多因素(正交/响应面方式)优化及最优参数敲定

择取物料比(A)、催化剂用量(B)、反应温度(C)、反应时间(D)4个显著因素,每个因素都设定3个水平,采用  $L_9(3^4)$  型正交实验,以产率作为主导指标、纯度作为辅助指标确定最优参数,因素水平:A1取值为1:1.5、A2被定义为1:1.8、B1采用3%、B2采用4%、B3采用5%;C1采用  $75^\circ\text{C}$ 、C2采用  $80^\circ\text{C}$ 、C3采用  $85^\circ\text{C}$ ;D1规定为3h、D2规定为4h、D3规定为5h。由正交实验结果可知,各因素对产率影响的顺序为:反应温度(极差15.8)比物料比(极差14.7)大,物料比比催化剂用量(极差14.5)大,催化剂用量比反应时间(极差13.9)大,兼顾产率与纯度,经综合考量,反应温度设定为  $80^\circ\text{C}$ ,反应开展的时间为4小时,此状态下理论产率  $\geq 88.2\%$ 、纯度  $\geq 97.9\%$ 。

### (3) 优化工艺验证与对比分析

在最优工艺条件下把验证实验重复做3次, 结果为: 产率经测定分别为89.5%、88.9%、89.2%, 平均得出89.2%; 纯度经检测分别为98.6%、98.4%、98.5%, 平均所得为98.5%, 所测RSD分别为0.37%、0.10%, 说明工艺是稳定可靠的。跟基准工艺进行对比: 产率提升16.9%, 纯度提高6.4%; 优化工艺的反应速率也有所提升, 经过4h原料完全反应掉, 产物是无色透明的液体, 基准工艺所得产物略带淡黄色, 存在少量聚合物类杂质; 最优参数安排更为合理, 降低了原料的浪费程度及分离成本, 实际应用的实用性凸显。

### 2.3 优化后的后处理工艺

为进一步提升产物的纯净度, 实施后处理工艺优化, 其中基准工艺: 洗三次、烘干1个小时。但存在水溶性杂质附着、干燥不透彻的问题, 把纯度作为评判指标优化洗涤次数与干燥时间, 实施洗涤次数优化: 纯度随洗涤次数增加先上升, 随后趋于稳定, 经过3次洗涤, 纯度为98.5%, 持续增加洗涤次数, 纯度提升效果不明显, 认定最优洗涤次数为3次。优化干燥时间: 从0.5h到2.5h, 纯度随时间增长先向上提升, 随后趋于稳定, 当干燥时间为1.5h, 纯度为98.8%, 若把时间延长, 能耗会有所增加, 判定最优干燥时间为1.5h, 实现优化的后处理工艺: 实施3次洗涤、干燥1.5小时, 产物纯度从98.5%提高至98.8%, 没有增加太多的时间和成本, 提升了产物的质量水平。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结合表征结果考量反应机理的合理性

把FT-IR、GC、<sup>1</sup>H NMR表征结果综合起来, 确认GMA合成反应机理的合理性, FT-IR分析结果表明, 反应阶段官能团的改变与两步反应历程完全一致: MAA的羧基峰消失了, 出现了酯基以及羟基的峰, 说明开环酯化反应已开展; 中间产物的羟基、C-Cl峰在GMA里消失不见, 冒出了环氧基峰, 说明闭环反应已结束。GC测定所获结果显示, 反应是按照既定的机理进行的, 到4h的时候原料完全转化, GMA峰呈现出对称形态, 无杂峰干扰, 未呈现明显的副反应迹象, <sup>1</sup>H NMR分析得出结果显示, GMA谱图与标准谱图契合, 未出现原料和

中间产物的特征峰, 证实了产物结构和活性位点的准确性, 反应机理的推导存在充分的实验佐证, 两步反应历程是合乎情理的, 催化剂发挥功效的机制明确, 可准确解读实验现象及产物的生成流程。

### 3.2 工艺优化结果及影响机制分析

工艺优化掌握了各关键因素的影响规律及最优参数, 结合反应机理去分析影响的机制: 最主要的影响因素非反应温度莫属, 温度往上升会加快亲核攻击的速率, 推动主反应开展, 要是温度过低, 原料反应不完, 温度过高的话, 水解和聚合副反应会加剧, 温度为80℃, 主副反应达到最理想的平衡状态。原料转化程度受物料比例的影响, 若ECH用量不足, MAA反应不充分, 用量过大加剧水解, 同时提升成本, 1:1到1:8这个配比时原料利用率最高, 相转移效率受催化剂用量左右, 用量不足会造成传质差、反应变慢, 过量的用量会催化聚合副反应, 催化剂用量为4%的时候, 循环利用效率最佳, 反应时间左右反应的平衡程度, 若时间过短, 原料残留就多, 时间太长会加大聚合的概率, 反应到4h时实现平衡, 优化之后产率与纯度显著上扬, 证实最优参数可以有效促进主反应发生、抑制副反应, 实现GMA的高效产出。

### 3.3 工艺优化与反应机理的关联性探讨

GMA合成工艺的优化与反应机理关系紧密, 机理为工艺优化给予理论指引, 工艺优化证实机理的合理性, 就反应的机理而言, 主反应的进行依赖亲核试剂活性与相转移效率, 副反应与环氧基的活性、双键的稳定性相关联, 由此确定优化的方向: 优化催化剂用量, 进而提升相转移效率, 增添羧酸盐负离子的浓度, 促进开环实现酯化; 对温度以及时间进行优化, 加快闭环反应的进行、抑制副反应生成。从优化得出的结果看, 最优参数跟机理要求契合度高: 4%的催化剂添加量保障相转移效率, 温度设为80℃可平衡主副反应, 1:8物料比贴合反应计量关系, 4h的反应时间让反应实现完全达成, 后处理的优化也依照机理展开, 针对水溶性杂质跟微量催化剂, 优化洗涤、干燥参数以此提升纯度, 工艺优化是凭借机理实施的针对性调整, 两者彼此支撑, 促进GMA合成技术的改进。

### 参考文献:

- [1] 孙诗书,张花红,张大帅,等.甲基丙烯酸缩水甘油酯吸附功能材料的研究进展[J].化工新型材料,2023,51(11):61-67.
- [2] 赵文武.甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成工艺研究[D].大连理工大学,2020.
- [3] 孙佳丽,邱小魁,李泽生,等.甲基丙烯酸缩水甘油酯的制备工艺研究[J].广东化工,2022,49(8):4.